

(43) Date of publication of application : 12.08.1997

C01B 13/11
C23F 15/00
H01L 21/304
H01L 21/31
// H01L 21/3065

(71)Applicant : SUMITOMO PRECISION PROD CO
LTD

(72)Inventor : NAKATSUKA TAKESHI
MUKAI SHIRO
KOBAYASHI JIRO
NAKAMOTO YASUJI

(30)Priority

Priority number : 07332753 Priority date : 27.11.1995 Priority country : JP

(54) METALLIC IMPURITY REDUCING METHOD FOR OZONE GAS PIPING

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To economically reduce metallic impurities in an ozone gas without essentially changing the material for pipings by specifying the nitrogen gas concentration in an ozone gas being the source material gas to a specified conc. or below.

SOLUTION: An ozone gas produced in an ozone gas producer is supplied through stainless steel pipings and sprayed to a silicon substrate or the like. In this process, a mixture gas prepared by adding one or more of helium gas, argon gas, carbon dioxide gas and carbon monoxide gas by total $\geq 0.025\text{vol}\%$ to a high purity oxygen gas is used as the source material gas. Further, the concn. of nitrogen gas in the source material gas is specified to $<1.0\%$, preferably to about $\leq 0.25\%$. Thereby, even when an enough amt. of a catalyst gas is added, the amt. of metallic impurities can be suppressed into insignificant level.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-208202

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 13/11			C 0 1 B 13/11	L
C 2 3 F 15/00			C 2 3 F 15/00	
H 0 1 L 21/304	3 4 1		H 0 1 L 21/304	3 4 1 Z
			21/31	B
// H 0 1 L 21/3065			21/302	F
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 7 頁)				

(21) 出願番号	特願平8-331654	(71) 出願人	000183369 住友精密工業株式会社 兵庫県尼崎市扶桑町1番10号
(22) 出願日	平成8年(1996)11月26日	(72) 発明者	中塚 豪 兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-332753	(72) 発明者	向井 史朗 兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工業株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)11月27日	(72) 発明者	小林 次郎 兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 生形 元重 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オゾンガス配管における金属不純物低減方法

(57) 【要約】

【課題】 ステンレス鋼配管を通してオゾンガスを供給する場合に問題となる配管からの金属不純物の発生を抑える。

【解決手段】 オゾン濃度の経時的な低下を抑えるために、高純度酸素ガスからなる原料ガスに触媒ガスとして添加する窒素ガスの濃度を1.0 vol %未満に制限する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オゾン発生機によりオゾンガスを発生させ、且つそのオゾンガスをステンレス鋼配管により供給する際に、高純度酸素ガスに窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガスおよび一酸化炭素ガスの一種以上を合計で0.025vol %以上添加した混合ガスを原料ガスとして用い、且つ原料ガス中の窒素ガス濃度を1.0vol %未満に制限することを特徴とするオゾンガス配管における金属不純物低減方法。

【請求項2】 原料ガスが、高純度酸素ガスに0.025~0.25vol %の窒素ガスを添加した混合ガスである請求項1に記載の金属不純物低減方法。

【請求項3】 原料ガスが、高純度酸素ガスに0.025vol %以上1.0vol %未満のヘリウムガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガスおよび一酸化炭素ガスの一種以上を添加した混合ガスである請求項1に記載の金属不純物低減方法。

【請求項4】 原料ガスが、高純度酸素ガスに0.025~0.25vol %の窒素ガスと、0.025vol %以上1.0vol %未満のヘリウムガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガスおよび一酸化炭素ガスの一種以上とを複合添加した混合ガスである請求項1に記載の金属不純物低減方法。

【請求項5】 高純度酸素ガスの純度が99.99%以上である請求項1~4のいずれかに記載の金属不純物低減方法。

【請求項6】 添加ガスの純度が99.999%以上である請求項1~5のいずれかに記載の金属不純物低減方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高純度酸素を用いてオゾン発生機により発生させたオゾンガスをステンレス鋼配管に通して供給する場合に問題となるオゾンガス供給配管からの金属不純物の発生を抑えるオゾンガス配管における金属不純物低減方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体の製造においては、酸化膜の形成、レジストのアッシング、シリコンウエーハの洗浄等にオゾンガスが用いられ始めた。半導体製造用のオゾンガスには不純物の少ない高濃度のガスが必要であることから、99.95%以上のいわゆる高純度酸素を原料ガスとして無声放電により発生させたものが通常使用される。発生した高純度・高濃度のオゾンガスは、その汚染を防ぐためにSUS316L等のステンレス鋼からなる配管を経由して使用箇所へ送られる。

【0003】ところで、原料ガスとして高純度酸素を使用した場合、オゾンガスのオゾン濃度が経時的に低下する問題がある。この問題を解決するために、一部では高純度酸素に微量の触媒ガスを添加することが行われている（特開平1-282104号公報、特開平1-298

003号公報、特開平3-218905号公報）。ここで、触媒ガスとしては高純度（99.99%以上）の窒素ガスが半導体製造工程において入手が容易なことから多用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、高純度酸素を用いて発生させた高純度・高濃度オゾンガスを使用箇所へ供給した場合、供給箇所を得られるオゾンガスが金属不純物を含み、その金属不純物が半導体の製造に悪影響を及ぼす危険のあることが最近判明した。オゾン発生機で発生したオゾンガスはこの金属不純物を殆ど含んでいないことから、供給箇所検出される金属不純物はステンレス鋼製の供給配管から発生したものと考えられるが、配管材料の更なる高品質化は大幅なコストアップを招く。

【0005】本発明の目的は、ステンレス鋼配管を通じて供給されるオゾンガス中の金属不純物を、配管材質を変えることなく経済的に減少させることができるオゾンガス配管における金属不純物低減方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らはステンレス鋼配管を使って高純度・高濃度オゾンガスを供給したときに金属不純物が発生する原因について調査したところ、オゾンガスの経時的な濃度低下を防止するために高純度酸素に触媒として微量添加する窒素ガスが原因であることを知見した。

【0007】すなわち、高純度酸素に窒素ガスを添加してオゾンガスを発生させると、発生オゾンガスに副生物として窒素酸化物が含まれ、これがステンレス鋼配管の内面を劣化あるいは腐食させ、その結果としてステンレス鋼配管から生じた金属不純物が使用箇所へ析出するのである。

【0008】この窒素酸化物については、これまではステンレス鋼配管を腐食させる程のものではないと考えられてきた。なぜなら、半導体製造用として使用される高純度酸素の露点は十分に低く、一般にオゾン発生機を使ってオゾンが発生させるときに使用する原料ガスの露点が低いと副生成物としての窒素酸化物の発生は抑制できるとされているからである。

【0009】このような意外な結果をふまえて更に調査を続けた結果、原料ガス中の窒素濃度を1.0vol %未満、特に望ましくは0.25vol %以下に制限しておけば、十分な量の触媒ガスを添加していても金属不純物量が問題のない程度に抑制されることが明らかとなった。

【0010】本発明はこれらの知見に基づいてなされたものであって、オゾン発生機によりオゾンガスを発生させ、且つそのオゾンガスをステンレス鋼配管により供給する際に、高純度酸素ガスに窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガスおよび一酸化炭素ガスの

一種以上を合計で0.025vol %以上添加した混合ガスを原料ガスとして用い、且つ原料ガス中の窒素ガス濃度を1.0vol %未満に制限することを特徴とするオゾンガス配管における金属不純物低減方法を要旨とする。

【0011】本発明の金属不純物低減方法においては、オゾン濃度の経時的な低下を防止する観点から、触媒ガスを添加する。触媒ガスとしては窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガスおよび一酸化炭素ガスの一種以上を用いる。いずれの触媒ガスを用いる場合もステンレス鋼配管からの金属酸化物の発生を抑えるために、窒素ガス濃度は1.0vol %未満とされ、望ましくは0.5vol %以下であり、更に望ましくは0.25vol %以下である。

【0012】触媒ガス量の上限としては、総量が1.0vol %を超えると触媒ガスの添加効果が飽和し経済性が悪化するので、1.0vol %以下が望ましいが、1.0vol %未満の少量でも十分な添加効果が得られるので、ヘリウムガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガスおよび一酸化炭素ガスについても総量で1.0vol %未満が望ましい。つまり、窒素ガスについては1.0vol %以上の添加は許されないが、ヘリウムガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガスおよび一酸化炭素ガスについては総量で1.0vol %以上の添加も金属酸化物低減の点からは許容されるということである。

【0013】また、オゾン濃度の経済的な低下を抑える効果は窒素ガスが大きい。そのため、ヘリウムガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガスおよび一酸化炭素ガスの一種以上に微量の窒素ガスを混合するのも効果的である。

【0014】本発明の金属不純物低減方法は、半導体製造工程で用いるオゾンガスの供給系に特に適するが、液晶ディスプレイ製造工程におけるオゾンガス供給系に適用することもできる。高純度酸素ガスの純度は99.99%以上が望ましく、触媒ガスの純度については99.99%以上が望ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図示例に基づいて説明する。

【0016】図1は本発明の適用例を示す成膜装置の模式図である。これはTEOS-CVDと呼ばれるもので、シリコン基板1をヒータ2により加熱する一方、分岐板型のノズル3によりシリコン基板1の表面に成膜用原料ガスを吹き付ける。

【0017】成膜用原料ガスはTEOSおよびオゾンガスである。TEOS、すなわちSi(OC₂H₅)₄は液体の状態で加熱されて気化され、キャリアガスとしての窒素ガスと共にステンレス鋼配管4を通してノズル3に供給される。7はヒータである。一方オゾンガスについては、原料ガスとしての高純度酸素ガスと触媒ガスとしての窒素ガス等がオゾン発生機5に供給され、ここで生じたオゾンガスがステンレス鋼配管6を通してノズル

3に供給される。そして、それぞれのガスがノズル3からシリコン基板1の表面に吹き付けられることにより、その表面にシリコン酸化膜が形成される。

【0018】このとき、オゾンガスを供給するステンレス鋼配管6で発生する金属酸化物が問題となる。そのため、触媒ガスが窒素ガスの場合はその原料ガス中の濃度を0.025vol %以上1.0vol %未満（望ましくは0.5vol %以下、更に望ましくは0.25vol %以下）とする。触媒ガスがヘリウムガスの場合は0.025～1.0vol %とし、アルゴンガス、二酸化炭素ガス、一酸化炭素ガスの場合も0.025～1.0vol %とする。これらの混合ガスを使用する場合は総量を0.025～1.0vol %とし、その中の窒素ガス量を1.0vol %未満（望ましくは0.5vol %以下、更に望ましくは0.25vol %以下）とする。

【0019】

【実施例】次に本発明の実施例を示し、比較例と対比することにより、その効果を明らかにする。

【0020】無声放電式のオゾン発生機によりオゾンガスを発生させ、そのオゾンガスをステンレス鋼配管により送給した。そして、その送給ガスに含まれる金属不純物量、窒素酸化物量、及びオゾン濃度を測定した。使用したオゾン発生機の仕様を表1に示す。

【0021】使用したオゾン発生機の放電セルは、図2に示すように、スペーサ11を挟んで対向配置された一対の電極12、12を備えている。各電極12の表面にはセラミック誘電体13が被覆され、裏面には放熱器14が取り付けられている。放電に必要な高電圧を電極12、12間に印加し、この間に形成される放電ギャップ15に原料ガスを導入することにより、オゾンガスが取り出される。

【0022】原料ガスとしては高純度酸素ガス（純度99.99%以上）、これに0.020～1.5vol %の窒素ガス（純度99.999%以上）を添加したもの、0.020～1.2vol %のアルゴンガス（純度99.999%以上）を添加したもの、0.018～1.1vol %のヘリウムガス（純度99.999%以上）を添加したもの、0.010～1.5vol %の二酸化炭素ガス（純度99.999%以上）を添加したもの、0.020～1.4vol %の一酸化炭素ガス（純度99.999%以上）を添加したもの、0.2vol %の窒素ガスと0.28～9.0%のアルゴンガスを混合したもの、及び0.2vol %の窒素ガスと0.6～5.3vol %のヘリウムガスを混合したものをを用いた。

【0023】ステンレス鋼配管は、外径1/4インチ（6.35mm）、肉厚1mm、長さ4mのSUS316L-EPを用いた。SUS316L（JIS G3459）の組成（規格値）を表2に示す。EPはElectrical Polishing の略で電解研磨を意味する。

【0024】金属不純物の定量は、オゾン濃度が120g/m³のオゾンガスを15分間×6リットル/minの

条件でシリコンウエハの表面に吹き付け、その表面を気相分解法(VPD: Vapor Phase Decomposition)によるフッ酸蒸気で分解し、回収した分解液をICP-MS(Induction Coupled Plasma Mass Spectroscopy)で分析することにより行った。

【0025】窒素酸化物の測定は、金属不純物の減少が窒素酸化物の影響かどうかを確認するために実施したものであり、純水を入れたインピンジャーに120g/m³のオゾンガスを12時間×6リットル/minの条件で導入してオゾンガス中の窒素酸化物を吸収又は捕集し、その溶液をイオンクロマトグラフによって分析する方法とした。

【0026】オゾン濃度の測定は、紫外線吸光式のオゾンモニタによりオゾン濃度の安定性を監視するものとした。

【0027】測定結果を表3～8に示す。半導体製造工程で使用されるガスに要求される金属不純物の量は、通常はシリコンウエハ上で10¹¹atoms/cm²以下とされる。金属不純物量の低減効果、及びオゾン濃度安定性、経済性は次の基準により評価した。

【0028】〔金属不純物量の低減効果〕最も多い金属元素の量で評価

×; 10¹²atoms/cm² オーダ

△; 10¹¹atoms/cm² オーダ

○; 10¹⁰atoms/cm² オーダ

◎; 10⁹atoms/cm² オーダ

10

20

*【0029】〔オゾン濃度安定性〕連続する1時間におけるオゾン濃度変動量で評価

×; 120g/m³ ±10%以上

○; 120g/m³ ±10%未満

【0030】〔経済性〕触媒ガスの添加量で評価

×; 10%以上

△; 1%以上10%未満

○; 1%未満

【0031】

【表1】

オゾン発生機の仕様		
放電セル	構造	板型 (図2参照)
	電極	セラミック被覆電極
	冷却方法	空水冷
	放電セル枚数	6枚
電気仕様の	放電電圧	～10kV (10kV以下)
	放電周波数	500～1500Hz
	放電電力密度	0.5～1.5W/cm ²
機	消費電力	～200W/cell

【0032】

【表2】

元 素	C	Si	Mn	P	S
成分比率	<0.03 %	<1.00 %	<2.00 %	<0.040 %	<0.030 %

*

Ni	Cr	Mo	Fe
12.00～16.00 %	16.00～18.00 %	2.00～3.00 %	残 部

【0033】

【表3】

窒 素 添 加 時

項目	番号	添加ガス		窒素酸化物量 (ng/l)	金属不純物量 (10 ¹⁰ atoms/cm ²)				オゾン濃度安定性	経済性 (添加ガス)
		種類	添加量		Cr	Fe	Ni	低減効果		
比較例	1	窒素	1.5 %	620000	310	120	0.61	×	○	△
	2	窒素	1.0 %	240000	300	110	0.55	×	○	△
実施例	3	窒素	0.90 %	95000	82	41	0.48	△	○	○
	4	窒素	0.60 %	78000	19	11	0.48	△	○	○
	5	窒素	0.50 %	58000	9.3	6.7	0.52	○	○	○
	6	窒素	0.20 %	17000	0.59	0.82	0.47	◎	○	○
	7	窒素	0.025 %	5900	0.45	0.78	0.53	◎	○	○
比較例	8	窒素	0.020 %	5200	0.52	0.95	0.61	◎	×	○
	9	無添加		300	0.44	0.82	0.49	◎	×	○

【0034】

【表4】
アルゴン添加時

項目	番号	添加ガス		窒素酸化物量 (ng/l)	金属不純物量 (10^{10} atoms/cm ²)				オゾン濃度 安定性	経済性 (添加ガス)
		種類	添加量	NO _x	Cr	Fe	Ni	低減効果		
実施例	1	アルゴン	12%	250	0.62	0.84	0.54	◎	○	×
	2	アルゴン	9.0%	320	0.46	0.49	0.85	◎	○	△
	3	アルゴン	4.5%	430	0.76	0.63	0.33	◎	○	△
	4	アルゴン	1.0%	280	0.48	0.76	0.76	◎	○	△
	5	アルゴン	0.90%	390	0.71	0.65	0.62	◎	○	○
	6	アルゴン	0.028%	230	0.56	0.81	0.66	◎	○	○
比較例	7	アルゴン	0.020%	180	0.45	0.84	0.81	◎	×	○
	8	無添加		300	0.44	0.82	0.49	◎	×	○

【0035】

【表5】
ヘリウム添加時

項目	番号	添加ガス		窒素酸化物量 (ng/l)	金属不純物量 (10^{10} atoms/cm ²)				オゾン濃度 安定性	経済性 (添加ガス)
		種類	添加量	NO _x	Cr	Fe	Ni	低減効果		
実施例	1	ヘリウム	11%	290	0.75	0.46	0.79	◎	○	×
	2	ヘリウム	8.8%	350	0.62	0.52	0.32	◎	○	△
	3	ヘリウム	5.3%	270	0.48	0.75	0.62	◎	○	△
	4	ヘリウム	1.0%	490	0.92	0.95	0.45	◎	○	△
	5	ヘリウム	0.88%	470	0.83	0.61	0.43	◎	○	○
	6	ヘリウム	0.027%	260	0.60	0.84	0.32	◎	○	○
比較例	7	ヘリウム	0.018%	410	0.36	0.54	0.80	◎	×	○
	8	無添加		300	0.44	0.82	0.49	◎	×	○

【0036】

【表6】
混合ガス添加時

項目	番号	添加ガス				窒素酸化物量 (ng/l)	金属不純物量 (10^{10} atoms/cm ²)				オゾン濃度 安定性	経済性 (添加ガス)
		種類	添加量	種類	添加量	NO _x	Cr	Fe	Ni	低減効果		
実施例	1	窒素	0.2%	アルゴン	9.0%	19000	0.75	0.82	0.48	◎	○	△
	2	窒素	0.2%	アルゴン	4.5%	21000	0.51	0.96	0.39	◎	○	△
	3	窒素	0.2%	アルゴン	1.0%	15000	0.55	0.74	0.51	◎	○	△
	4	窒素	0.2%	アルゴン	0.28%	22000	0.81	0.61	0.73	◎	○	○
	5	窒素	0.2%	ヘリウム	5.3%	18000	0.86	0.81	0.46	◎	○	△
	6	窒素	0.2%	ヘリウム	0.6%	19000	0.89	0.72	0.49	◎	○	○

【0037】

【表7】

二酸化炭素添加時

項目番号	添加ガス		窒素 酸化物量 (ng/l)	金属不純物量 (10^{11} atoms/cm ²)				オゾン 濃度 安定性	経済性 (添加 ガス)
	種類	添加量	NO _x	Cr	Fe	Ni	低減効果		
実施例	1 二酸化炭素	1.5%	150	0.32	0.82	0.34	◎	○	×
	2 二酸化炭素	7.5%	260	0.75	0.33	0.71	◎	○	△
	3 二酸化炭素	5.0%	180	0.60	0.64	0.75	◎	○	△
	4 二酸化炭素	1.0%	170	0.46	0.39	0.66	◎	○	△
	5 二酸化炭素	0.75%	210	0.31	0.41	0.52	◎	○	○
	6 二酸化炭素	0.025%	210	0.42	0.51	0.63	◎	○	○
比較例	7 二酸化炭素	0.010%	190	0.33	0.39	0.80	◎	×	○
	8 無添加		300	0.44	0.82	0.49	◎	×	○

【0038】

【表8】

一酸化炭素添加時

項目番号	添加ガス		窒素 酸化物量 (ng/l)	金属不純物量 (10^{11} atoms/cm ²)				オゾン 濃度 安定性	経済性 (添加 ガス)
	種類	添加量	NO _x	Cr	Fe	Ni	低減効果		
実施例	1 一酸化炭素	1.4%	190	0.91	0.81	0.96	◎	○	×
	2 一酸化炭素	8.0%	210	0.31	0.40	0.21	◎	○	△
	3 一酸化炭素	5.0%	220	0.41	0.55	0.62	◎	○	△
	4 一酸化炭素	1.0%	150	0.31	0.42	0.61	◎	○	△
	5 一酸化炭素	0.80%	220	0.71	0.79	0.41	◎	○	○
	6 一酸化炭素	0.030%	160	0.92	0.71	0.86	◎	○	○
比較例	7 一酸化炭素	0.020%	150	0.66	0.72	0.60	◎	×	○
	8 無添加		300	0.44	0.82	0.49	◎	×	○

【0039】表3からわかるように、窒素ガス濃度を1.0vol %未満とすることにより、Cr、FeおよびNiの各量を全て 10^{11} atoms/cm²以下にすることができる。ただし、0.025vol %未満になると、オゾン濃度の安定性が低下する。

【0040】触媒ガスがアルゴンガス、ヘリウムガス、二酸化炭素ガス、一酸化炭素ガスの場合は、金属不純物の発生は問題のない程度に抑えられる。しかし、その効果はガス濃度の影響を受けない。1.0vol %以下で十分であり、1.0vol %未満でも問題ない。従って、1.0vol %未満が望ましい。ただし、0.025vol %未満になると、オゾン濃度の安定性が低下する。

【0041】また、表6からわかるように、窒素ガスは微量であれば他のガスへの混合も可能である。この場合も他のガスは、1.0vol %以上の添加を特に必要としない。

【0042】

【発明の効果】以上に説明した通り、本発明の不純物低減方法は原料ガスに添加する触媒ガスを操作することに

より、配管材質を高品質化することなく配管からの金属不純物の発生を抑え、半導体製造工程で用いられるガスに通常要求される金属不純物(10^{11} atoms/cm²以下)を達成することができる。

【図面の簡単な説明】

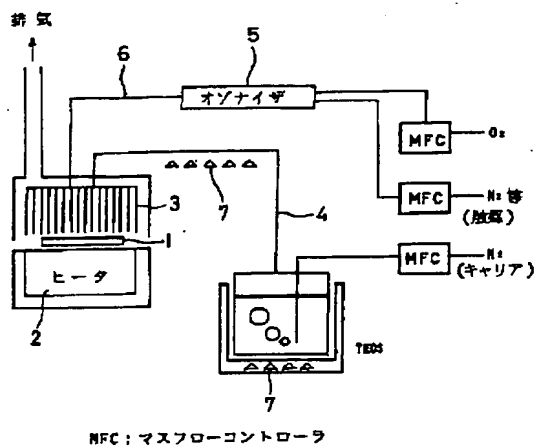
【図1】本発明の適用例を示す成膜装置の模式図である。

【図2】放電セル構造を示す模式図であり、(a)は横断面図、(b)は縦断面図である。

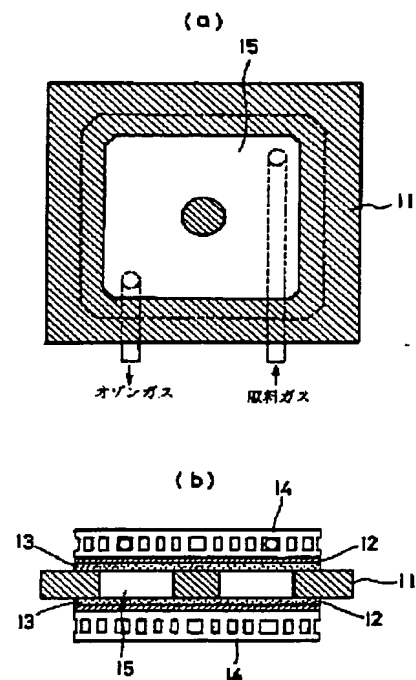
【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 3 ノズル
- 5 オゾン発生機
- 6 ステンレス鋼配管
- 11 スペーサ
- 12 電極
- 13 セラミック誘電体
- 14 冷却器
- 15 放電ギャップ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 中本 靖二
 兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工
 業株式会社内